

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-035955

(43)Date of publication of application : 07.02.2003

---

(51)Int.Cl. G03F 7/11  
G03F 7/00  
G03F 7/004  
G03F 7/36

---

(21)Application number : 2001-221943

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.2001

(72)Inventor : MOTOI KEIICHI  
WADA TORU  
TAGUCHI YUJI  
IMAHASHI SATOSHI

---

(54) PHOTSENSITIVE PRINTING ORIGINAL PLATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive CTP flexographic printing original plate that suppresses the creasing and cracking of an IR ablation layer and is excellent in image reproducibility on the presupposition that the original plate is attached to a cylindrical drum without difficulty.

SOLUTION: The photosensitive printing original plate has at least (A) a support, (B) a photosensitive resin layer and (C) an IR ablation layer, and (C) the IR ablation layer contains a polyol and/or an amine compound.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-35955

(P2003-35955A)

(43) 公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テームト* (参考)      |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/11              | 5 0 1 | G 0 3 F 7/11 | 5 0 1 2 H 0 2 5 |
| 7/00                      | 5 0 3 | 7/00         | 5 0 3 2 H 0 9 6 |
| 7/004                     | 5 2 1 | 7/004        | 5 2 1           |
| 7/36                      |       | 7/36         |                 |

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

|           |                             |          |   |
|-----------|-----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2001-221943(P2001-221943) | (71) 出願人 | 000003160<br>東洋紡績株式会社<br>大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 |
| (22) 出願日  | 平成13年7月23日(2001.7.23)       | (72) 発明者 | 本井 慶一<br>滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内     |
|           |                             | (72) 発明者 | 和田 通<br>滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内      |
|           |                             | (72) 発明者 | 田口 祐二<br>滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性印刷用原版

## (57) 【要約】

【課題】問題なく円筒ドラムに取り付けられることを前提とし、I Rアブレーション層の皺、クラッキングの発生を抑制し、画像再現性の優れた感光性CTPフレキシ印刷用原版を提供すること。

【解決手段】少なくとも(A)支持体、(B)感光性樹脂層、(C)I Rアブレーション層を有する感光性印刷用原版であって、前記(C)I Rアブレーション層が多価アルコールおよび/またはアミン化合物を含有することを特徴とする感光性印刷用原版。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも (A) 支持体、(B) 感光性樹脂層、(C) IR アブレーション層を有する感光性印刷用原版であって、前記 (C) IR アブレーション層が多価アルコールおよび／またはアミン化合物を含有することを特徴とする感光性印刷用原版。

【請求項 2】(C) IR アブレーション層が少なくとも一種のバインダー、少なくとも一種の IR 吸収材料を含有し、前記バインダーとして少なくとも 1 種のポリビニルアルコールを含有する請求項 1 記載の感光性印刷用原版。

【請求項 3】(C) IR アブレーション層における IR 吸収材料がカーボンブラックである請求項 1、2 のいずれかに記載の感光性印刷用原版。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンピュータ製版技術によりフレキシ印刷版を製造するために使用される感光性印刷用原版であって、皺、クラッキング発生がなく、画像再現性の優れた感光性印刷用原版に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】最近、フレキシ印刷の分野において、デジタル画像形成技術としても知られているコンピュータ製版技術 (CTP 技術) は、極めて一般的なものとなってきた。CTP 技術では、感光性印刷版の重合すべきでない領域を覆うために従来から使用されている写真マスク (フォトマスクやネガフィルムともいう) は、印刷版内で形成統合されるマスクに取って代わられている。このような統合マスクを得るためには幾つかの可能な方法はあるが、市場には 2 つの技術が存在する。即ち、感光性印刷版上にインクジェットプリンターでマスクを印刷するか、又は感光性層上に、化学線に対して実質的に不透明 (即ち化学線を実質的に通さない) 層 (IR アブレーション層又は赤外融除層ともいう) を設け、IR レーザでこのようなマスクに画像形成することである。このような IR アブレーション層には、IR 吸収材料として、通常カーボンブラックを含有する。この IR アブレーション層を有する光重合性印刷版は、例えば EP-A 654150 又は EP-A 767407 号公報に開示されている。IR レーザで照射することより、黒色層は、その部分で喪失し、下層の感光性層が露出する。レーザ装置はレイアウトコンピュータシステムに直接つながれている。この技術を用いて、画像は一般に版上に直接形成され、次の工程で化学線が照射される。

【0003】CTP 技術は、別にフォトマスクを作製することを回避させるだけでなく、遙かに高い解像度を与えるものである。CTP 技術の従来技術に対する優位性の詳細な議論は、例えば "Deutscher Drucker, Nr. 21/3. 6. 99, w12-w16 頁" に記載されている。

2

【0004】IR アブレーション層を有する感光性印刷版を用いてフレキシ印刷版を製造する方法における重要な工程は、素子を IR レーザで照射する工程である。IR アブレーション層は、良好な結果を得るために幾つかの要件を満たさなければならない。経済的理由から、IR アブレーション層を照射する時間を可能な限り短くすべきである。このため、IR 照射に対する感度は、できる限り高い必要がある。さらに、画像形成のためには、現今の通常技術では、回転ドラム付きレーザ装置が使用される。感光性フレキシ版を円筒ドラムに取り付け、ドラムを 2000 rpm に回転させながらレーザを照射する。このため、感光性フレキシ印刷版をドラムに巻き付ける際に版を曲げると、IR アブレーション層にクラッキングが発生したり、逆にドラムから外した際に版を平らに延ばすと IR アブレーション層表面に皺が生じると、次工程で活性光線を照射するのに支障が生じる。従って IR アブレーション層はフレキシ印刷版を曲げる際に IR アブレーション層が皺になったり、破れたりしないようにするために、弾性的でなければならない。

【0005】EP-A 654150 号公報には、IR アブレーション層を有する感光性フレキシ印刷版が開示されている。この IR アブレーション層は IR 吸収材料を含む。さらに、それは所望により高分子バインダ及び様々な他の成分 (例、顔料分散剤、界面活性剤、可塑剤、或いは塗布助剤) を含んでいる。しかしながら、上述の公報には、上記問題なく円筒ドラムに取り付けるために可撓性を改善する方法についての示唆はない。

【0006】EP-A 767407 号公報には、可撓性フィルム形成バインダ及びカーボンブラックを含む IR アブレーション層を有する感光性印刷版が開示されている。バインダとして、ポリアミド (例、MacromeltR) 又はポリビニルアルコール/ポリエチレン/グリコールグラフトポリマー (例、MowiolR) が記載されている。このようなバインダは、IR アブレーションのみを現像する前処理工程が必要であり現実的でなく、また円筒ドラムに取り付けるために可撓性を改善する方法についての記載はない。

【0007】特開平 2-113254 号公報には従来型のフレキシ印刷版用の非粘着性防止層の皺防止としてポリビニルアルコールに可塑剤を配合した技術が開示されている。しかしながら上述公報記載の技術は、CTP 技術を適用するために設けた IR アブレーション層が IR 吸収剤を含む点で組成や機能が異なる。そのために CTP 技術の特有の円筒ドラムへの装着・脱着時のクラッキング防止や皺発生防止機能を満足するものではない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、まず、問題なく円筒ドラムに取り付けられることを前提とし、IR アブレーション層の皺、クラッキングの発生を抑制し、画像再現性の優れた感光性 CTP フレキシ印刷用原版を

3

提供することを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは感光性印刷版について、前記課題を解決するために鋭意、研究、検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、①少なくとも（A）支持体、（B）感光性樹脂層、（C）IRアブレーション層を有する感光性印刷用原版であって、前記（C）IRアブレーション層が多価アルコールおよび／またはアミン化合物を含有することを特徴とする感光性印刷用原版。②（C）IRアブレーション層が少なくとも一種のバインダー、少なくとも一種のIR吸収材料を含有し、前記バインダーとして少なくとも1種のポリビニルアルコールを含有する前記①記載の感光性印刷用原版。③（C）IRアブレーション層におけるIR吸収材料がカーボンブラックである前記①、②のいずれかに記載の感光性印刷用原版である。

【0010】本発明感光性印刷用原版に好適な（A）支持体は、可撓性で、しかし寸法安定性に優れた材料が好ましく用いられ、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、或いはポリカーボネートを挙げることができ、これらは寸法安定性に優れた支持体材料として使用可能な充分に高い粘弾性を有している。ここで使用されるフィルムの厚みは50～250 $\mu$ m、好ましくは100～200 $\mu$ mが機械的特性、形状安定化あるいは印刷版製版時の取り扱い性等から望ましい。また、必要により、支持体と感光性樹脂層との接着を向上させるために、一般に用いられる接着剤を設けても良い。

【0011】本発明感光性印刷用原版に用いられる

（B）感光性樹脂層は、公知のいずれの感光性層に適用しても良く、本発明感光性印刷用原版を構成する感光性樹脂層としては特に限定されるものではなく、1種のエラストマーバインダ、少なくとも1種の重合性化合物

（以下架橋剤ともいう）及び少なくとも1種の光開始剤又は光開始剤組成物を含んでいる。本発明においては、水又は水性媒体で現像できる感光性樹脂層が好ましく、具体的には特開昭60-211451号公報、特開平2-175702号公報、特開平4-3162号公報、特開平2-305805号公報、特開平3-228060号公報、特開平10-339951号公報等に記載されている感光性樹脂組成物が挙げられる。

【0012】前記エラストマーバインダとしては、単一のポリマーでも、或いはポリマー混合物でも良い。また、疎水性のポリマーでも、或いは親水性のポリマーでも、或いは両者の混合物でも良い。好適なバインダの例としては、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、1, 2-ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-イソ

4

ブレン-スチレンブロックコポリマー、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、ブタジエン-（メタ）アクリル酸エステルコポリマー、アクリロニトリル-（メタ）アクリル酸エステルコポリマー、エピクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン、シリコンゴム、ウレタンゴムなどの疎水性ポリマーや-COOH、-COOM（Mは1価、2価、或いは3価の金属イオンまたは置換または無置換のアモニウムイオン）、-OH、-NH<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H、リン酸エステル基などの親水基を有する親水性ポリマー、例えば、（メタ）アクリル酸またはその塩類の重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とスチレンとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類と酢酸ビニルとの共重合体、（メタ）アクリル酸またはその塩類とアクリロニトリルとの共重合体、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、-COOM基を有するポリウレタン、-COOM基を有するポリウレタン、-COOM基を有するポリアミド酸およびこれらの塩類または誘導体が挙げられる。

【0013】また、好適に用いられる重合性化合物としては、重合性印刷版の製造に使用でき且つエラストマーバインダと相溶性である慣用の重合可能なエチレン性モノ又はポリ不飽和有機化合物である。このようなモノマーの例としては、スチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*so-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*so-ブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、*n*-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシブ

ロピル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、トリプロモフェニル (メタ) アクリレート、2, 3-ジクロロプロピル (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、アクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブチレングリコール (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオール (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 12-ドデカンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 14-テトラデカンジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、グリセロールジ (メタ) アクリレート、グリセロールアリルオキシジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジシクロペンチルジメチレンジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタデカンジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチルジ (メタ) アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、ポリウレタン (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート、オリゴブタジエン (メタ) アクリレート、オリゴイソブレン (メタ) アクリレート、オリゴプロピレン (メタ) アクリレートなどを挙げることができる。

【0014】光開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノ類、チオキサントン類などが挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロロベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベ

ンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-アリルアントラキノ、2-クロロアントラキノ、チオキサントン、2-クロロチオキサントンなどが挙げられる。なお、本発明における (B) 感光性樹脂層は、さらに添加剤、例えば可塑剤、熱重合防止剤、染料又は酸化防止剤を含んでも良い。

10 【0015】(B) 感光性樹脂層の成分を適当に選択することにより、当該技術者は、所望の溶解度特性に従い、水溶性現像液、半水溶性現像液又は有機溶剤性現像液に可溶或いは分散する光重合性層を製造することができる。

【0016】本発明感光性印刷用原版の主要な構成成分は、(B) 感光性樹脂層の上に設けられる新規な (C) IRアブレーション層であり、本発明は、該層に多価アルコールおよび/またはアミン化合物を含んでいることを特徴とするものである。IRアブレーション層は実質的に化学線を通さず (即ち化学線に対して不透明である)、一般に、化学線に対する光学濃度は、2.5 を超える値であり、好ましくは3.5 を超える値である。光学濃度は、画像を形成したIRアブレーション層を介して、感光性組成物の全露光に使用される化学線の波長又は波長範囲で得られる。

20 【0017】(C) IRアブレーション層における高分子バインダは、IRアブレーション層がIRレーザ照射に曝された際に、IR吸収材料より発生した熱により効果的に除去することができるものである。なお用語「熱-可燃性」とは、前段の熔融段階無しに、バインダが分解、解重合、又は蒸発することを意味する。このため、画像の各画素は、極めて急なエッジを有し、高解像度をもたらすのである。

【0018】高分子バインダは上述の要求を満たすバインダであれば、どのような種類でも本発明の範囲内において使用することができるが、水系現像型感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層の場合に対しては、水溶性ポリマーが好ましく使用できる。具体的には、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、セルロース系、水溶性ブチラール、分子中に水酸基を有する化合物が挙げられるが、酸素遮断性、皮膜形成性、耐温湿度、塗工性より少なくとも1種のポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシドなどを含むことが好ましい。なかでも重合度500~4000、好ましくは1000~3000、ケン化度70%以上、好ましくは80~99%、さらに好ましくは80~90%のポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが望ましい。

【0019】本発明におけるIRアブレーション層は、前記バインダー以外に、別の成分として、多価アルコールおよび/またはアミン化合物を含有することを特徴と

している。具体的にはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキシレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどの低分子量のアルキレングリコール類、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール#200、ポリエチレングリコール#300、ポリエチレングリコール#400、ポリエチレングリコール#600などの低分子量ポリアルキレングリコール類、2,3ブタンジオール、1,3ブタンジオールなどのブタンジオール類、グリセリン、ソルビトール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンなど3価以上のアルコール類などの多価アルコール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのエタノールアミン類やN-メチルピロリドン、シクロヘキシルアミン、尿素などのアミン化合物が挙げられる。また2種類以上の混合物も使用することができる。

【0020】本発明において、IRアブレーション層中の多価アルコールおよび/またはアミン化合物の量は、IRアブレーション層の全成分の合計量に対して1~40重量%、特に15~35重量%が好ましい。配合量が40重量%を超えると乾燥皮膜のブロッキングを生じ、塗工生産性に支障をきたすので好ましくない。本発明において、前記化合物を配合することにより、皺又はクラッキングの発生が無く、曲げ伸ばしすることができる弾性的性質を有するIRアブレーション層を得ることができるが、その理由は明確ではない。

【0021】さらに、IRアブレーション層は、少なくとも1種のIR吸収材料を含み、これは750~2000nmの範囲で強い吸収を有し、層内に均一分散されている。好適なIR吸収材料としては、IR吸収染料(例、フタロシアニン及び置換フタロシアニン誘導体、シアニン染料、メロシアニン染料及びポリメチン染料)或いは濃色の無機顔料(例、カーボンブラック、グラファイト、酸化鉄又は酸化クロム)を挙げることができる。本発明においては、カーボンブラックの使用が好ましい。カーボンブラックは、IRアブレーション層が化学線に対して不透明になり、これにより他のUV-吸収染料の添加を絶対的に不要にすることを保証する。最大カラー強度のためには小粒径を使用することが望ましい。特に、60nm未満の平均粒径をもつ微細カーボンブラックの銘柄を使用することが望ましい。好適な銘柄の例としては、PrintexR U (プリンテックス(商標登録)U)、PrintexR L6、SpeziSchwarz 4 (スペチアルシュバルツ(商標登録)4)又はSpeziSchwarz 250 (Degussa社製)、BONJET CW-1 (オリエント化学社製)を挙げることができる。

【0022】一般に、IRアブレーション層中のIR吸収材料の配合量は、IRアブレーション層の全成分の合

計量に対して1~60重量%であり、さらに10~50重量%が好ましく、特に25~50重量%が好ましい。

1重量%未満では、IRアブレーション層の化学線に対する光学濃度が2.0未満になって、レリーフ画像にカブリが発生してしまう。また60重量%を超えると、IRアブレーション層の機械的強度が不足したり、後工程の現像で現像液の汚染や劣化を早めてしまうので好ましくない。

【0023】(C) IRアブレーション層は、必要により追加の成分及び添加剤を含むこともできる。このような成分の例としては、熱-可燃性である必要のない高分子バインダ、顔料分散剤、フィラー、界面活性剤又は塗布助剤を挙げることができる。このような添加剤は、層に対する所望の性質に従い当業者が選択することができるが、それらがIRアブレーション層の画像形成性に悪影響を与えないことが条件となる。添加剤として、UV-吸収材料、又はUVに吸収のある染料を使用することもできる。UV-吸収材料を使用するのは、IR吸収剤としてカーボンブラックと一緒にでも有利であり、他のIR吸収剤と共に避けた方がよい。その数は限定されないが、このような添加剤の量はIRアブレーション層の全成分の合計量に対して20重量%以下、特に10重量%以下が好ましい。

【0024】(C) IRアブレーション層の成分は、IRアブレーション層が感光性樹脂層の現像溶液に溶解又は少なくとも膨潤する様に選択されることが好ましい。但し、本発明のはこの態様に限定されるものではない。

【0025】(C) IRアブレーション層上において剥離可能可撓性カバーシートで感光性印刷版を覆うことが有利である。好適な剥離可能な可撓性カバーシートとしては、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルムを挙げることができる。しかしながら、このような保護カバーシートは絶対に必要というものではない。

【0026】さらに、IRアブレーション層を損傷せずにカバーシートの除去を容易にする剥離改良ポリマーとして、前記追加のバインダの少なくとも1種を使用することも、必須ではないが、有利である。

【0027】本発明感光性印刷用原版は、また、必要に応じて前記の層の間に1層以上の層を有していても良い。このような層の例としては、当該技術分野では公知であり、接着層、特に支持体と感光性層との間のもの、モノマー又は他の低分子の、ある層から他の層への拡散を防止するための感光性層とIRアブレーション層の間の中間層、或いは非粘着層を挙げることができる。

【0028】次に本発明感光性印刷用原版を製造する方法を具体的に説明する。まず、IRアブレーション層の全成分を、適当な溶媒に溶解させるか、或いはカーボンブラック等の顔料を用いるときは、適当な溶媒中の顔料

及びその他の成分との分散液を作製する。後者の場合、分散型カーボンブラックの使用が推奨される。このような溶液又は分散液は、感光層の上に直接塗布され、その後溶剤を蒸発させる。或いは、このような溶液又は分散液を支持体（例、PETシート）上に塗布し、その後溶剤を蒸発させる。その後、塗布支持体を、圧力及び／又は加熱下に、印刷版の感光層と共に、感光層がIRアブレーション層に隣接するようにラミネートする。なお、IRアブレーション層用支持体は、感光性印刷用原版表面の保護フィルムとして機能している。

【0029】次に本発明感光性印刷用原版からフレキシ印刷版を製造する方法としては、存在する場合には、保護フィルムを感光性印刷版から除去する工程も包含する。その後、IRアブレーション層をIRレーザにより画像用に照射して、感光性樹脂層上にマスクを形成する。適当なIRレーザの例としては、ND/YAGレーザ（1064nm）又はダイオードレーザ（例、830nm）を挙げることができる。コンピュータ製版技術に適当なレーザシステムとは、市販されており、例えばダイオードレーザシステムCDI Spark（パルログラフィックス社）を挙げることができ、これは回転円筒ドラム、及びその上の取り付けられたIRアブレーション層を有する感光性フレキシ印刷版からなる。画像情報は、レイアウトコンピュータからレーザ装置に直接移される。

【0030】マスクをIRアブレーション層に書き込んだ後、感光性フレキシ印刷版にマスクを介して化学線を全面照射する。これはレーザシリンダ上において直接行うことが有利である。或いは、版は、レーザ装置から除去し、慣用の平板な照射ユニットで照射する。活性光線としては、150～500nm、特に300～400nmの波長を有する紫外線の照射により硬化させる。その光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプ、カーボンアーク灯、紫外線用蛍光灯等が使用できる。照射工程の間、感光性層は前のアブレーション工程で露出した領域において重合し、一方照射光を通さないIRアブレーション層によりなお被覆されているIRアブレーション層領域では重合は起こらない。EP-A767407号公報に記載されているように、化学線の照射は、慣用の真空フレームで酸素を除去して行うことも可能であるが、大気酸素の存在下に行うことが有利である。

【0031】その後、照射された版は現像され、フレキシ印刷版を得る。現像工程は、慣用の現像ユニットで実施することができる。感光性樹脂層が水現像タイプの場合の現像液としては、水だけでもよいが、該水を主成分として水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性化合物、界面活性剤、水溶性有機溶剤等を含むとよい。なお前記界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソー

ダ等が最適で、その他にアニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性系界面活性剤が使用できる。なお現像液は25～50℃で用いられることが好ましい。さらに版の性質に応じて、水又は有機溶剤、これらの溶剤混合物を使用することもできる。現像の間に、感光性層の非重合領域及びIRアブレーション層の残留部は除去される。IRアブレーション層を1種の溶剤又は溶剤混合物でまず除去し、別の現像剤で感光性層を現像することも可能である。現像工程

10 後、得られた印刷版は乾燥させる。PETベースフィルム付き刷版の典型的な条件は、60～70℃で15～60分間である。PETベースフィルム付き印刷版は65℃を超える温度でさえ、寸法安定性の損失無く乾燥させることができ、乾燥時間を短縮できる。幾つかの後処理操作をさらに行うことができる。

【0032】本発明感光性印刷用原版は優れた可撓性を示す。これはIRアブレーション層において皺、クラッキングの発生無く、曲げ、伸ばしすることができる。このことは問題を起こさずにレーザドラムに版を取り付けたり、はずしたりすることができることを意味する。さらに、この版は、従来の印刷版に比較してIRレーザ照射に遙かに高感度である。

#### 【0033】

【発明の実施の形態】本発明感光性印刷用原版を得るための一実施態様としては、例えば125μm厚みからなるポリエステル系フィルムを準備し、前述に記載のアブレーション層用コート液を105℃3分でコート・乾燥処理しアブレーション層厚み約4μmの薄層を有するカバーフィルムを作成する。次に125μm厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムにポリエステル系接着剤が塗布された支持体を準備し、特開平10-339951号公報に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を中心に両層材料でカレンダー加工し1.7mm厚みの感光性樹脂積層体を得て、T2サイズ（610mm×762mm）の印刷用原版を得る。次にこの原版を用いて評価パターンのデジタルデータをアブレーション層に記録し、露光・硬化および現像し印刷版を得て、水性インキの印刷用インキでコート紙に印刷する。これらの作業で本発明感光性印刷用原版は、従来のものに比べて製版時のカバー剥離作業のミスもなく、出来上がった印刷版の印刷性はインキ乗りおよび画像再現性が良好である。

#### 【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中、部とあるのは重量部を意味する。また、実施例中における評価方法は、次に述べる方法による。

1) 皺、クラッキングの評価：直径200mmのドラムに厚さ1.7mmの版を装着した際にIRアブレーション

ン層表面にクラッキング発生の有無および脱着後 I R アブレーション層の表面の皸発生の有無を肉眼で観察した。

2) 印刷版の作成: 照度 95 ~ 105 w/m<sup>2</sup> のランプ (フィリップス (株) 製) を有する露光機 (A & V (株) 製) を用い裏露光 5 5 秒、表露光 3 0 分、現像液 3 % アルキルナフタレンスルホン酸ソーダーで 4 0 °C 7 分で現像し印刷版を作成した。

【0035】参考例 1 <親水性ポリマーの製造>

ヘキサメチレンジイソシアネート (日本ポリウレタン工業 (株) 製) 1 1 9 . 0 部、ジメチロールプロピオン酸 (藤井義通商) 6 2 . 0 部、ポリテトラメチレングリコール (G-850、保土ヶ谷化学 (株) 製) 2 9 . 0 部およびジラウリル酸ジ-n-ブチル錫 5 . 0 部をテトラヒドロフラン 3 0 0 部に溶解し、この溶液を攪拌機の付いた 1 リットルフラスコに入れ、攪拌を続けながら 6 5 °C に加熱し 2 時間反応を続けた。これとは別の容器で末端にアミノ基を有するアクリロニトリル-ブタジエンオリゴマー (Hycar ATBN 1300×16、宇部興産 (株) 製) 1 8 4 . 0 部をテトラヒドロフラン 2 7 0 部に溶解した溶液を、上記の 1 リットルフラスコ中に室温下で攪拌しながら添加した。このポリマー溶液からテトラヒドロフランを減圧留去し、減圧乾燥して数平均分子量が 6 7 0 0 のポリマーを得た。次にこのポリマー 1 0 0 部をメチルエチルケトン 1 0 0 部に溶解し、これに水酸化リチウム 4 . 8 部をメタノール 1 0 0 部に溶解した溶液がら添加し、さらに 3 0 分攪拌することによって、親水性ポリマーを得た。

【0036】参考例 2 <感光性樹脂の製造>

参考例 1 で得られた親水性ポリマー 1 2 部、疎水性ポリマー (A) としてニトリル-ブタジエンゴム (アクリロニトリル 3 5 %) (JSR N230SH、日本合成ゴム (株) 製) 4 2 部、疎水性ポリマー (B) としてブタジエンゴム (JSR BR02L、日本合成ゴム (株) 製) 1 5 部、非気体状エチレン性不飽和化合物としてオリゴブタジエンアクリレート (P-B-A、共栄社化学 (株) 製) 2 9 部、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール 1 部および熱重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 0 . 5 部を、トルエン 4 0 部および水 1 0 部とともに加熱ニーダーを用いて 1 0 5 °C で混練し、その後、トルエンおよび水を減圧留去した。T2 原版を得るためにこの操作を数回繰り返して感光性樹脂を得た。

【0037】参考例 3 < I R アブレーション層 (I) の作製>

純水 8 2 9 部にゴーセノール GH-23 (日本合成化学工業 (株) 製ケン化度 8 7 ~ 8 8 %) を 2 5 部添加し、9 0 °C で 1 時間攪拌した。次に室温まで冷却した後、この水溶液にカーボンブラック BONJET CW-1 を 2 8 部、

0 [三洋化成工業 (株) 製ポリエチレンソルビトール純分 8 5 %] 1 0 部とエバン 7 4 0 (第 1 工業製薬 (株) 製) 0 . 0 6 部をゆっくり攪拌下に添加し、更に 3 0 分間攪拌した。次にこの溶液を毎分 6 m の速度で 1 0 0 μ m 厚のケミカルマットフィルム (東洋クロス (株) 製 TC-5002) 上にリバースロールでコートし、風速 0 . 5 m/分の乾燥機で 1 0 5 °C × 3 分乾燥させた。このようにして得られた I R アブレーション層は、4 μ m の厚みであった。

10 【0038】参考例 4 < I R アブレーション層 (II) の作製>

参考例 3 において、ポリエチレングリコール # 600 を加えない以外は、参考例 3 と同様にして I R アブレーション層 (II) を有するカバーフィルムを作成した。

【0039】参考例 5 < I R アブレーション層 (III) の作製>

参考例 3 において、ポリエチレングリコール # 600 の代わりにトリエタノールアミンを 1 5 部加えて参考例 3 と同様な方法で I R アブレーション層 (III) を有するカバーフィルムを作成した。

【0040】参考例 6 < I R アブレーション層 (IV) の作製>

参考例 3 において、ポリエチレングリコール # 600 の配合量を 1 0 部に代えた以外は、参考例 3 と同様な方法で I R アブレーション層 (IV) を有するカバーフィルムを作成した。

【0041】実施例 1 <感光性印刷用原版の作製方法>  
すでに 1 2 5 μ m 厚みのポリエチレンテレフタレートフィルムにポリエステル系接着剤がコートされた支持体を用いて、参考例 2 で得られた感光性樹脂を中心に 8 0 °C に加温されたカレンダーロールで挟み込み厚み 1 . 7 m m 厚みからなる感光性樹脂積層体を作製し、そしてこれを T2 サイズ (6 1 0 m m × 7 6 2 m m) に裁断し印刷用の原版とした。この印刷原版の重量は 8 5 5 g で梱包作業が容易であった。参考例 3 で作製された I R アブレーション層 (I) と前述の感光性樹脂層を前記方法で積層し、本発明感光性印刷用原版が得られた。I R アブレーション層表面の皸とクラッキングの評価をおこなったが、皸やクラッキングの発生は見られず良好な I R アブレーション層であった。更に製版後のレリーフを水性インキを用いて印刷したところ 1 5 0 線 2 % の網点が再現され印刷性も良好であった。

【0042】比較例 1

実施例 1 において、I R アブレーション層として、参考例 4 で得られた I R アブレーション層 (II) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして、感光性印刷用原版を得た。I R アブレーション層表面の皸やクラッキングの評価をおこなったところ、製版環境 2 4 °C / 3 3 % R H では、ドラムに装着した際にその表面に細かいクラッキングが多発した。また脱着後平坦な状態に戻すと皸が発生



13

し、しばらく放置しても皺は回復しなかった。次に実施例 1 と同様にして露光現像を行ったところ、光硬化した画像の表面は皺が残り、印刷物にもインキの転移斑が認められた。

#### 【0043】実施例 2

実施例 1 において、IR アブレーション層として、参考例 5 で得られた IR アブレーション層 (III) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして、感光性印刷用原版を得た。得られた感光性印刷用原版のカバーフィルムであるマツフィルムを剥離しドラムに装着したが製版環境 33%RH から 71%RH では、クラッキングの発生はなかった。また、これを平面状に戻しても皺の発生は認められなかった。さらに露光・現像および印刷したところ、良好な印刷物が得られた。

#### 【0044】実施例 3

実施例 1 において、IR アブレーション層として、参考例 6 で得られた IR アブレーション層 (IV) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして、感光性印刷用原版を得

14

た。得られた感光性印刷用原版を、相対湿度 33%RH ~ 71%RH の製版環境でドラムへの装着と脱着を行ない IR アブレーション層表面を観察したがクラッキングと皺の発生は認められなかった。さらに、実施例 1 と同様にして露光・現像および印刷したところ良好な印刷物が得られた。

#### 【0045】

【発明の効果】以上、かかる構成よりなる本発明感光性印刷用原版は、驚くべきことに、熱・可燃性の高分子バインダと、特定の可塑剤とを組み合わせることにより、IR アブレーション層が IR 照射に対して優れた感度を示し、高い画像形成速度をもたらし、同時に高い可撓性を示す感光性フレキシ印刷版が得られ、そしてこれにより版を、IR アブレーション層の皺やクラッキングの発生無く、レーザ装置の円筒ドラムに取り付けることができ、皺、クラッキング発生を防止でき、画像再現性の優れた CTP フレキシ版を得ることができるので、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(72)発明者 今橋 聡

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB03 AD01 BC13 BC42  
BH01 CA00 DA03 DA11 DA31  
FA06  
2H096 AA06 BA05 BA06 EA02 EA04  
EA13